Beitrag zur Chemie des Thiazylfluorids

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Siegfried Gruhl
aus Dresden

Göttingen 1966

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544307_0048

Beitrag zur Chemie des Thiazylfluorids

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Siegfried Gruhl
aus Dresden

Göttingen 1966

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

D 7

Referent: Professor Dr. O. Glemser

Korreferent: Professor Dr. W. Jost

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1966

Die vorliegende Arbeit wurde im
Anorganisch-Chemischen Institut
der Universität Göttingen
in der Zeit vom
September 1963 bis April 1966
angefertigt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danke ich für sein stetes Interesse, für seine verständnisvolle Unterstützung und Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Außerdem schulde ich Herrn Dr. H. W. Roesky Dank für wertvolle Anregungen zu dieser Arbeit.

Herrn Dr. A. Müller gilt mein Dank für die Diskussion über spektroskopische Fragen.

Weiterhin möchte ich Herrn Werkstattmeister Schmidt und seinen Mitarbeitern für die sorgfältige Anfertigung von Metallapparaturen danken.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung	1
	Aufgabenstellung	2
II.	Übersicht über die bis jetzt bekannten Darstellungsmethoden von Thiazylfluorid	3
III.	Darstellung von Thiazylfluorid	4
	Reinigung durch Gaschromatographie	6
IV.	Physikalische Untersuchungen am Thiazylfluorid	8
	1. Das UV-Absorptionsspektrum	8
	2. Das Massenspektrum	8
V.	Arbeitstechnik	12
	1. Beschreibung der Hochvakuumapparatur	12
	2. Der Nickelautoklav	12
	3. Küvetten	15
	4. Die Bestrahlungsanlage	15
VI.	Reaktionen des Thiazylfluorids	16
	1. Umsetzung mit Chlor	16
	2. Umsetzung mit Brom	16
	3. Umsetzung mit JCl, JCl_3, ClF und ClF_3	16
	4. Umsetzung mit sekundären Aminen	17
	5. Umsetzung mit N_2F_4	17
	Beschreibung der Versuche	18
	a. durch Bestrahlung mit UV-Licht	18
	b. in flüssiger Phase	18
	c. in der Gasphase	19
	d. unter Druck	19
	e. im Strömungsversuch	19
	6. Umsetzung mit SbF_5	20
	a. Beschreibung des Versuchs	20
	b. Qualitative Analyse	20

Seite

c. Quantitative Analyse 21

α. Fluor 21

β. Antimon 21

γ. Schwefel 22

δ. Stickstoff 22

d. Analysenergebnisse 22

e. Eigenschaften des Festkörpers 23

f. Das IR-Spektrum 23

g. Diskussion 25

7. Umsetzung mit CsF 25

a. unter Druck 25

α. Qualitative Analyse 26

β. Das IR-Spektrum 26

b. im Lösungsmittel CH_3CN 26

α. Qualitative Analyse 29

β. Quantitative Analyse 29

γ. Schmelzpunkt 30

δ. Das IR-Spektrum 30

ε. Pyrolyse des Festkörpers 30

ζ. Das Massenspektrum 32

η. Röntgenaufnahme 32

8. Umsetzung mit NOF 34

9. Fluorierung von Se_4N_4 mit AgF_2 35

a. Darstellung von Se_4N_4 35

b. Beschreibung des Versuches 35

10. Umsetzung von N_2F_4 mit $N_3S_3Cl_3$ 37

VII. Zusammenfassung 38

VIII. Literaturverzeichnis 39

IX. Lebenslauf 41

I. Einleitung

Im Jahre 1955 konnten Glemser und Mitarbeiter[1)] bei der Fluorierung von Tetraschwefeltetranitrid mehrere neue Stickstoff-Schwefel-Fluor-Verbindungen isolieren.

Die Klärung ihrer Strukturen wurde sowohl unter Zuhilfenahme physikalischer als auch klassisch chemischer Untersuchungsmethoden durchgeführt.

Dabei fand man beim Thiazylfluorid und Thiazyltrifluorid die erste Dreifachbindung und in den Ringverbindungen lokalisierte π-Doppelbindungen zwischen Stickstoff und Schwefel.

Die Anzahl der von anderen Autoren in letzter Zeit in der Literatur erschienenen Arbeiten auf diesem Gebiet zeigt deutlich das wachsende Interesse an dieser Verbindungsklasse.

Aufgabenstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war:

1. durch eine vergrößerte und etwas abgeänderte Apparatur die Mengen an Thiazylfluorid zu steigern
2. durch gaschromatographische Trennung einen höheren Reinheitsgrad zu erreichen
3. weitere physikalische Untersuchungen und Messungen am Thiazylfluorid durchzuführen
4. neue Verbindungen durch Substitutions- und Additionsreaktionen zu erhalten
5. analoge Verbindungen zu Thiazylfluorid und Thiazyltrifluorid durch Fluorierung von Selentetranitrid mit Silberdifluorid zu finden

II. Übersicht über die bis jetzt bekannten Darstellungsmethoden von Thiazylfluorid

In den letzten zehn Jahren ist die Darstellung dieser Verbindung auf verschiedenen Wegen versucht und neue Synthesen sind entwickelt worden, die aber einerseits zum Teil geringe Ausbeuten liefern, andererseits zu aufwendig sind.

So entstehen bei der Umsetzung von S_4N_4 mit AgF_2 [2) 27)] in Tetrachlorkohlenstoff neben NSF auch NSF_3 und flüchtige Nebenprodukte in großer Zahl. Eine andere Synthese[3)], die von Schwefel und NF_3 ausgeht, liefert weitgehend SSF_2. Auch die Umsetzung von SF_4 mit NH_3 [4) 26)] bei 20°C, die von Glemser[1)] sowie von Cohen, Hooper und Peacock[4)] angegeben wird, bringt nur eine Ausbeute von 18 % NSF. Über ein weiteres Verfahren wird von Clifford[5)] berichtet, das auf der pyrolytischen Zersetzung von SF_2NCOF zu NSF und COF_2 bei 247°C basiert.

Eine gute Ausbeute (35 - 47 %) liefernde Darstellung wurde 1964 von Glemser, Meyer und Haas[6)] gefunden. Der Vorteil dieses Verfahrens beruht auf der Tatsache, daß beim Einsatz von HgF_2 statt AgF_2 als Fluorierungsmittel nur NSF entsteht, und die Zahl der flüchtigen Nebenprodukte kleiner wird. Bei diesem Verfahren werden aber nur 1.5 - 2 g NSF pro Ansatz erhalten.

Weiterhin entsteht bei der Fluorierung von S_4N_4 mit SF_4 oder SeF_4 ebenfalls NSF[25) 26)]. Selbst mit elementarem F_2 bildet sich bei -75°C ein Gemisch von NSF und NSF_3[25)]. Auch durch thermische Zersetzung von $S_4N_4(SbF_5)_4$ und $S_4N_4(NSF)_4$ gelangt man zum NSF [25)].

III. Darstellung von Thiazylfluorid

Um die Molzahl der Ausgangsstoffe erhöhen zu können, wurde das bereits erwähnte Verfahren von Glemser, Meyer und Haas etwas abgeändert und auf einen größeren Maßstab übertragen. Zunächst wurde ein Kupferrohr (d = 8 cm, 40 cm lang) zur Fluorierung von $HgCl_2$ verwendet, das eine Darstellung von 500 g HgF_2 [28] ermöglichte. Dieses Rohr ist an einen Fluorreaktor angeschlossen, der je nach Bedarf an Fluor mit einer Stromstärke zwischen 5 und 10 Ampere gesteuert wird. Nach 1- bis 2-stündiger Fluorierung erhitzt man das Kupferrohr auf 100°C und entnimmt nach etwa 5 Stunden das gebildete HgF_2. Hierauf wird es gemörsert und im Rohr noch ca. 10 Stunden fluoriert.

Die Apparatur (Abb. 1) zur Darstellung von NSF besteht aus einem zylindrischen Dreihalsreaktionsgefäß aus Quarz mit flachem Boden, einem aufgesetztem Vorratsgefäß aus Kupfer für HgF_2 und einem Rückflußkühler, an den zwei Quarzfallen angeschlossen sind. In das Reaktionsgefäß werden 15 g S_4N_4 und 250 ml trockener, frisch destillierter Tetrachlorkohlenstoff eingefüllt. Dazu gibt man aus dem Kupferrohr ca. 300 g HgF_2, die restlichen 200 g werden in das Vorratsgefäß gegeben und nach zwei Stunden in kleinen Anteilen der Reaktion zugesetzt. Diese Maßnahme ist erforderlich, da der Magnetstab sonst die Reaktionsmischung nicht mehr durchrührt.

Unter kräftigem Rühren wird nun das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt. Ein sehr langsamer (0.5 - 1 l/Std.) Stickstoffstrom transportiert die entstandenen flüchtigen Produkte durch den Rückflußkühler (Wasserkühlung) in eine auf -80°C (Aceton/Trockeneis-Kältemischung) gekühlte Falle. Die zweite mit flüssiger Luft gekühlte Falle dient zum Ausschluß von Luftfeuchtigkeit.

Nach 8 bis 9 Stunden wird die Reaktion abgebrochen und die Falle mit dem Rohprodukt abgenommen. An der Hochvakuumapparatur wird sie unter

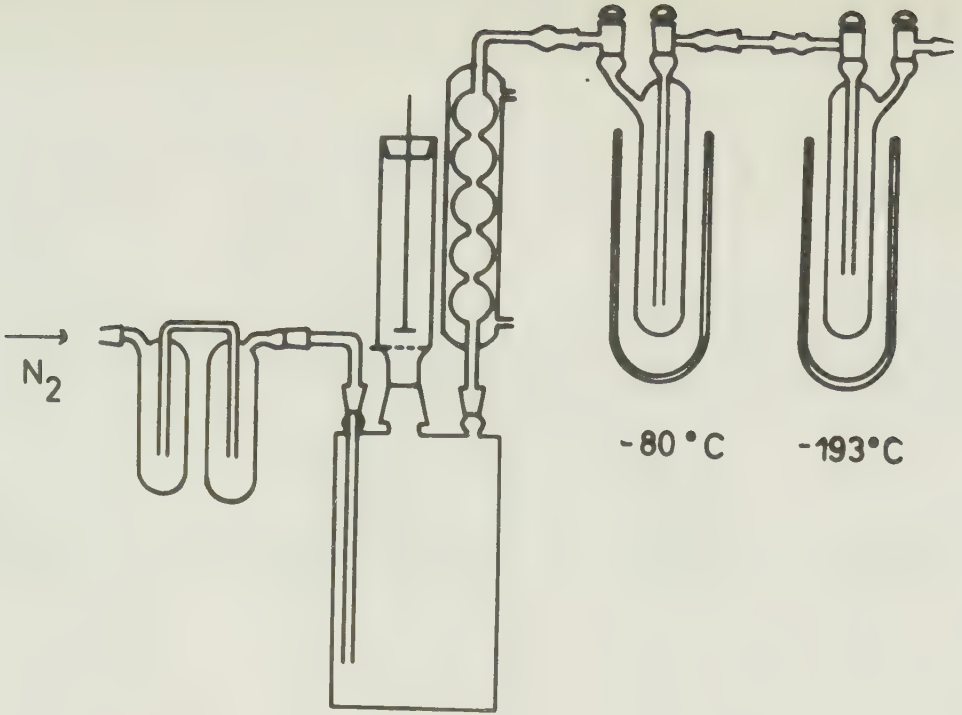


Abb.1

Kühlung mit flüssiger Luft evakuiert, hierauf mit drei hintereinandergeschalteten Kühlfallen aus Quarz verbunden. Bei laufender Ölpumpe wird eine fraktionierte Kondensation durchgeführt.

In der ersten, auf -80°C gekühlten Falle kondensiert mitgerissenes CCl_4, in der zweiten (-120 - 130°C, mit flüssigem N_2 gekühlter Petroläther) NSF, während in der dritten (-196°C flüssiger Stickstoff) leichtflüchtige Produkte wie CCl_3F, SOF_2, SF_4 und SiF_4 ausgefroren werden.

Diese Fraktionierung wird zweimal wiederholt und man erhält ein reines Produkt, wie das Infrarot-Spektrum (Abb. 2) zeigt. Die Ausbeute - bezogen auf die eingesetzte Menge S_4N_4 - betrug zwischen 8 - 10 g, das sind 35 - 47 % der Theorie.

Reinigung durch Gaschromatographie

Versuche, NSF durch gaschromatographische Trennung[+)] an einem Beckmann GC1 Gerät rein zu erhalten, scheiterten, da sich die Probe auf der Säule bereits zersetzte. Wir erhielten nur die stabilen flüchtigen Verunreinigungen, die wir mit Hilfe von Vergleichssubstanzen identifizieren konnten.

[+)] Herrn Privatdozent Dr. W. Sundermeyer danke ich für die Ausführung der Aufnahmen.

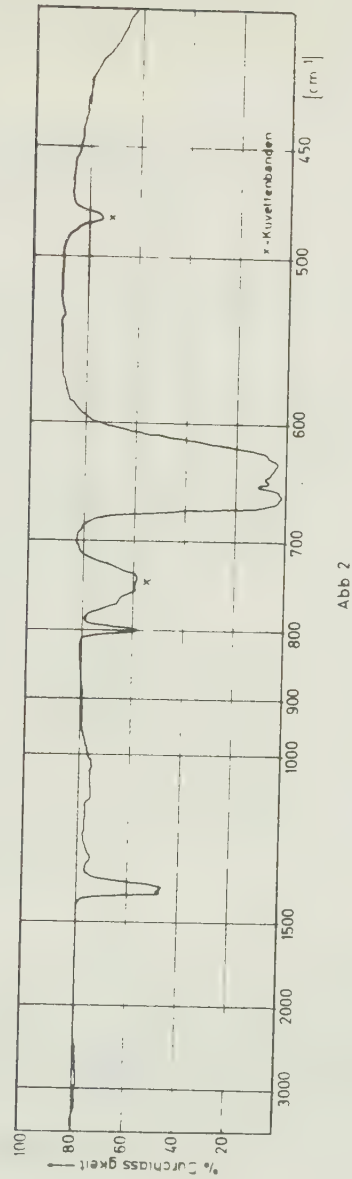

% Durchlass gkeit
100
80
60
40
20
3000
2000
1500
1000
900
800
700
600
500
450
[cm⁻¹]
x-Kuvettenbanden

Abb 2

IV. Physikalische Untersuchungen am Thiazylfluorid

1. Das UV-Spektrum

Die Aufnahme eines Elektronenabsorptionsspektrums von NSF erscheint im Hinblick auf eine Interpretation im Zusammenhang mit den Bindungsverhältnissen interessant.

Aus Abbildung 3 ist das Absorptionsspektrum im Bereich λ mμ > 200 ersichtlich. Das Spektrum zeigt zwei Absorptionsmaxima, bei λ 334 mμ und $\approx \lambda$ 200 mμ. Die Lage des zweiten Maximums war wegen des begrenzten Meßbereiches nicht mehr genau zu ermitteln. Die langwellige Bande zeigt ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur. Die Aufnahme wurde an einem Gerät der Firma Carry in einer Quarzküvette (d = 4 cm, 8 cm lang) bei 35 Torr durchgeführt. Arbeiten zur theoretischen Interpretation des Spektrums sind im Gange[+)].

2. Das Massenspektrum

Das Massenspektrum von NSF wurde mit einem Atlas CH 4 Gerät aufgenommen. Abbildung 4 zeigt das Strichdiagramm, in dem die Massenzahlen gegen die relative Intensität aufgetragen sind. Da während der Messung die Probe sich schon etwas zersetzt, ist es verständlich, daß die Massenzahlen der Zersetzungsprodukte auch auftreten.

Massenzahlen, Spezies und relative Intensität geben wir an:

15, NH^+, 4 %, 19 F^+, 21.7 %, 23 NS^{++}, 5.6 %, 28, N_2^+, 17.6 %, 32, S^+, 23.8 %, 46, NS^+, 39.7 %, 47, HNS^+, 13.8 %, 48, SO^+, 26.3 %, 49, SOH^+, 35.5 %, 51, SF^+, 18.3 %, 63, $HNSO^+$, 23.8 %, 64, S_2^+/

+) A. Müller et al., Anorg.-Chem. Institut Göttingen

SO_2^+, 26 %, 65, NSF^+, 100 %, 66, SiF_2^+, 3.6 %, 67, SOF^+, 9.6 %, 76, ? 6.6 %, 81, ? 3.1 %, 84, ? 21.7 %, 85, SiF_2^+, 3.7 %, 86, SOF_2^+, 18 %.

Ein Teil der massenspektrometrischen Untersuchungen wurden im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Herrn Professor Jost und Herrn Dr. Mac Lean danke ich für die freundliche Unterstützung.

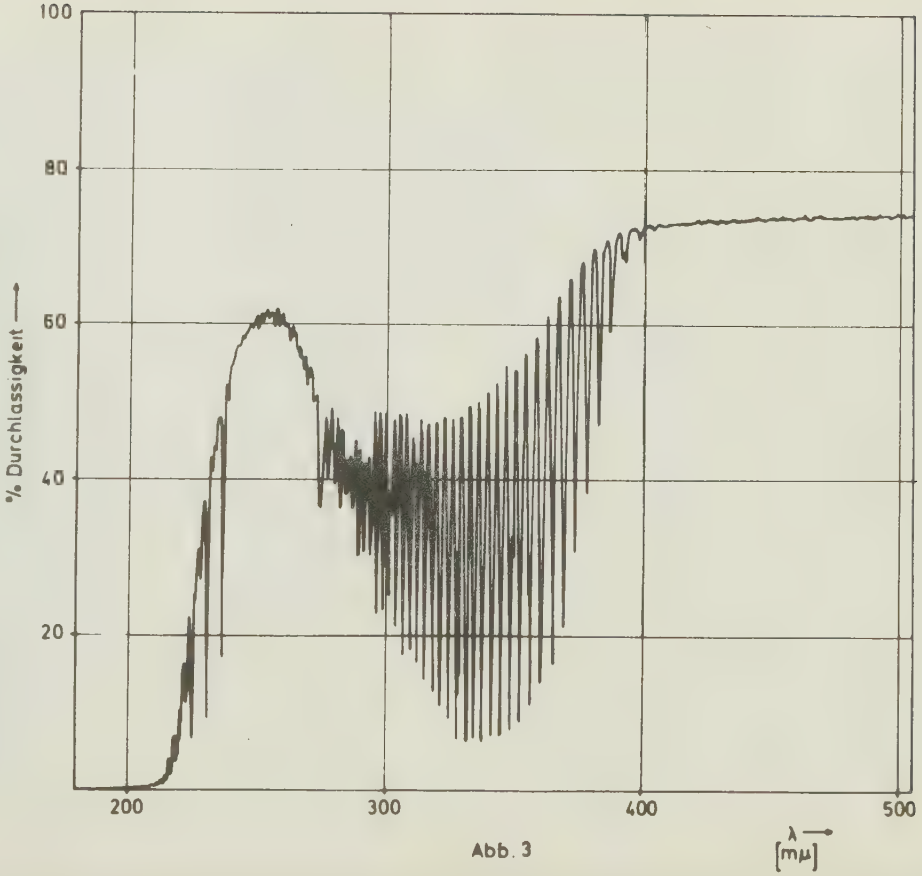


Abb. 3

Massenspektrum

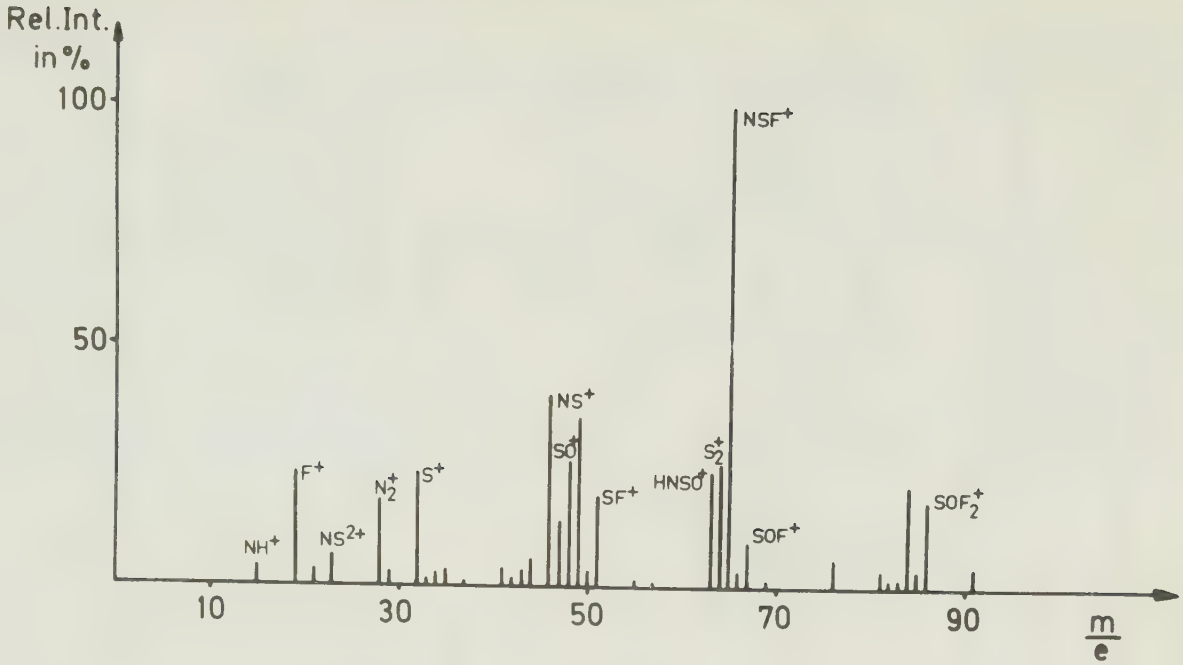


Abb. 4

V. Arbeitstechnik

1. Beschreibung der Hochvakuumapparatur

Zahlreiche Umsetzungen mit NSF und den entsprechenden Reaktionspartnern wurden in Quarzfallen ausgeführt, die an die Hochvakuumapparatur angeschlossen waren.

Diese Apparatur (Abb. 5) besteht aus einem Vorvakuumteil, einem Pyrexglas- und einem Quarz-Arbeitsteil, wobei letzterer mit einem Quarzspiralmanometer als Nullpunktsinstrument über eine Ausgleichsleitung mit dem Hg-Manometer verbunden ist. Der Arbeitsteil aus Quarz kann bei Bedarf durch einen Arbeitsteil aus Pyrexglas, der für fraktionierte Destillation geeignet ist, ausgewechselt werden.

Die Hähne und die Schliffverbindungen (Kugelschliffe KS 28) werden mit hartem Kel·F-Fett (Mischung von Kel·F 40 u. 200 im Verhältnis 2:1) gefettet, wobei die Hähne vor Betätigung mit einem Fön gewärmt werden müssen.

2. Nickelautoklav

Für die Durchführung der Druckversuche stand uns ein Autoklav aus Nickel zur Verfügung, der bis 500 Atmosphären und bis 600°C beansprucht werden konnte. Einen Querschnitt durch den Druckbehälter und das Membranventil zeigt. Abbildung 6. Sein Volumen beträgt 86,3 cm^3. Da NSF in Nickelgefäßen relativ beständig ist, wurde dieses Material gewählt.

Auf eine nähere Beschreibung des Autoklaven wird hier verzichtet, da bereits in der Literatur[7)] eingehend darüber berichtet wurde.

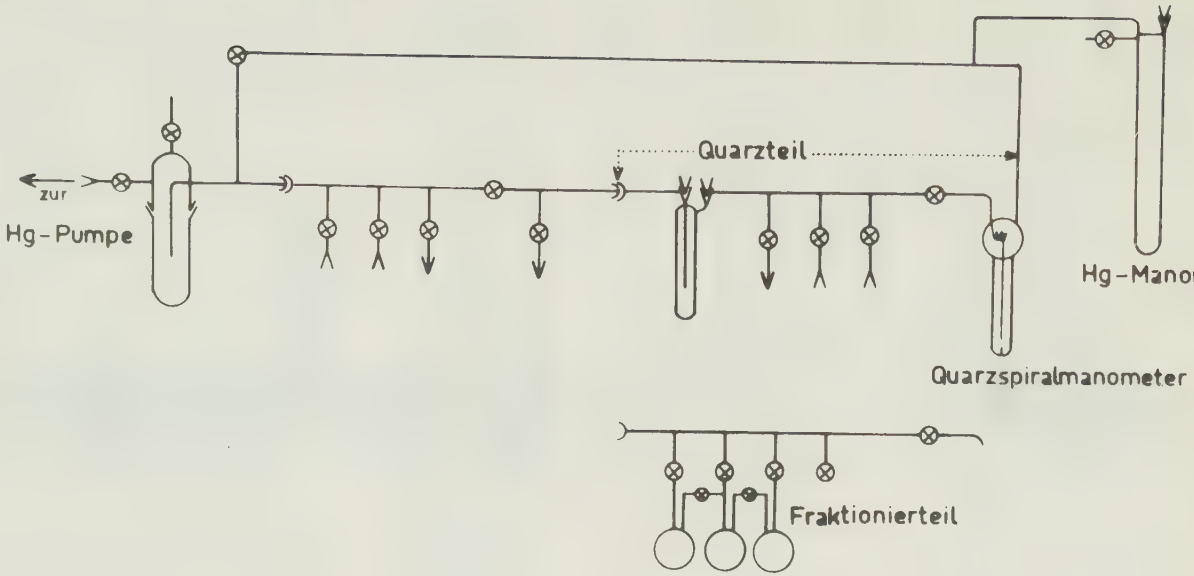

zur
Hg-Pumpe
Quarzteil
Hg-Manometer
Quarzspiralmanometer
Fraktionierteil

Abb. 5

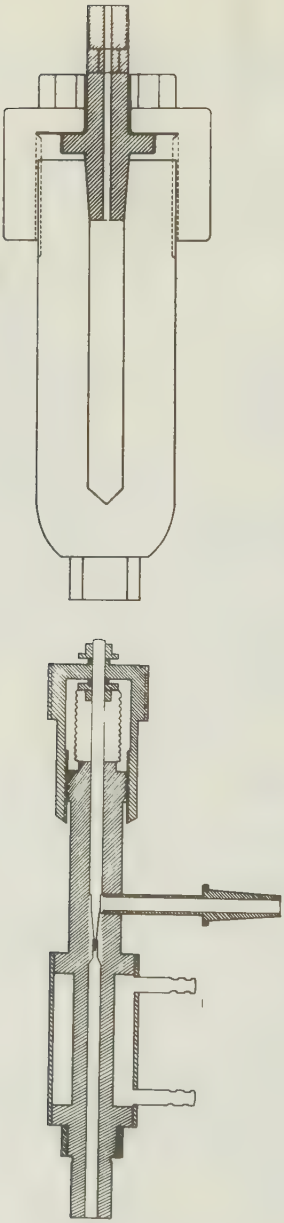


Abb. 6

3. Küvetten

Je nach Aggressivität der zu untersuchenden Gase benützten wir für infrarotspektroskopische Aufnahmen entweder eine Nickelküvette (d = 4 cm, 8 cm lang) mit AgCl-Fenstern oder eine Quarzküvette (d = 4 cm, 10 cm lang) mit KBr-Fenstern. Diese konnten bei Bedarf gegen NaCl- oder CsBr-Fenster ausgewechselt werden.

4. Die UV-Bestrahlungsanlage

Für die Bestrahlung der Substanzen wählten wir einen 3 - l Quarzkolben mit einem Kühlfinger, der zum Einkondensieren der Gase dient. In einem Quarzschacht im Inneren des Kolbens befindet sich eine 125 Watt Quecksilber-Hochdrucklampe, die durch einen starken Stickstoffstrom gekühlt wird. Zusätzlich wird der erwärmte Stickstoff mit einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt.

Die Quecksilber-Hochdrucklampe ist mit einer Drossel verbunden, die durch eine Photozelle gesteuert wird. Eine Zeitgebervorrichtung erlaubte nun längere Bestrahlungszeiten, da Bestrahlungsperiode und Ruhepause im Intervall von 10 Minuten sich ablösen.

VI. Reaktionen des Thiazylfluorids

1. Umsetzung des NSF mit Cl_2

Diese Umsetzung, die schon von Glemser und Richert[2] ausgeführt wurde, und einen gelben Festkörper liefert, haben wir erneut untersucht, da es interessant erschien, sie in Zusammenhang mit der Umsetzung von NSF mit Br_2 und Halogenverbindungen des Typs AB und AB_3 zu diskutieren.

Gereinigtes NSF wird in einen Quarzfinger, der an die Hochvakuumapparatur angeschlossen ist, auf eine äquimolare Menge von Cl_2 kondensiert. Nach Entfernung des Kühlbades tauen beide Komponenten auf, und die Bildung eines gelben Festkörpers kann beobachtet werden. Im IR-Spektrum der flüchtigen Phase sind keine Hinweise auf neue Spezies. Der Festkörper ist $N_3S_3Cl_3$, und die thermische Zersetzung bei 100°C im Hochvakuum führt zum NSCl.

2. Umsetzung von NSF mit Br_2

Unter den gleichen Bedingungen wie mit Chlor reagiert Brom nicht. Nach der Umsetzung kann man beide Komponenten trennen und identifizieren.

Wie das Experiment zeigt, ist es nur möglich, daß das Cl^--Ion gegen das F^--Ion ausgetauscht wird. Begünstigt wird dieser Vorgang wahrscheinlich durch die rasche Polymerisation des intermediär entstehenden NSCl zu $N_3S_3Cl_3$.

3. Umsetzung von NSF mit JCl und JCl_3, ClF und ClF_3

Da bei diesen Versuchsreihen außer den Zersetzungsprodukten des NSF und bekannten Fluorierungsprodukten keine neuen Verbindungen

auftreten, wird auf eine ausführliche Beschreibung der Experimente verzichtet.

4. Umsetzung von NSF mit sekundären Aminen

Da NSF_3 mit Diäthylamin zu $NSF_2N(C_2H_5)_2$ reagiert, wie Glemser, Meyer und Haas[9] zeigen konnten, bot sich nun die Umsetzung mit sekundären Aminen an. Da aber NSF eine äußert empfindliche, leicht zersetzliche Substanz ist, konnte aus den entstehenden Reaktionsgemischen der betreffenden sekundären Amine (Umsetzung mit Diäthylamin, Piperidin und Diphenylamin) nur unter Zuhilfenahme der Säulenchromatographie eine Auftrennung der in wenig übersichtlicher Reaktion entstandenen Substanzen erfolgen und Zersetzungsprodukte wie S_4N_4 isoliert werden. Während der Wanderung der Zonen auf der Säule trat wiederum Zersetzung ein, die Versuche wurden daher abgebrochen.

5. Umsetzung von NSF mit N_2F_4

Colburn und Kennedy[10] berichteten im Jahre 1958 erstmals über die Darstellung von N_2F_4 aus NF_3. Diese sehr reaktionsfähige Verbindung wählten wir aus, um damit gegebenenfalls im NSF das Fluor gegen eine NF_2-Gruppe auszutauschen. Günstig dafür erschien die niedrige Dissoziationsenergie der F_2N--NF_2 Bindung, die von Herron und Dibeler[11] massenspektrometrisch zu 21.5 $\pm$ 1.6 kcal/mol bestimmt worden war. Deshalb wird das Gleichgewicht $N_2F_4 \rightleftharpoons 2\ NF_2$ bei höheren Temperaturen nach rechts verschoben und NF_2-Radikale treten auf. Außerdem kann man leicht durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht NF_2-Radikale erzeugen und mit anderen Radikalen reagieren lassen. Zahlreiche Arbeiten[8) 12)] sind darüber bekannt.

Folgende Umsetzungsmethoden kommen zur Anwendung:

Umsetzung beider Komponenten:

a. durch Bestrahlung
b. in flüssiger Phase bei -80°C
c. in der Gasphase bei Zimmertemperatur in einem 2 l Kolben
d. unter Druck in einem Nickelautoklaven bei Zimmertemperatur und bei höheren Temperaturen
e. im Strömungsversuch

Beschreibung der Versuche

a. Für die Bestrahlung von NSF und N_2F_4 stand uns eine Bestrahlungsanlage zur Verfügung, die bereits weiter oben beschrieben wurde. Das Gasgemisch (0.9 g N_2F_4, 2.1 g NSF) wurde 6 Stunden bestrahlt. Die flüchtigen Produkte, die in eine Quarzfalle überführt werden, geben keinen Hinweis auf eine Verbindung, die aus einem $\dot{N}S$-Radikal und einem $\dot{N}F_2$-Radikal sich gebildet haben könnte. Vielmehr treten die stabilen Verbindungen auf, die getrennt und identifiziert werden. Es sind folgende Substanzen:

SF_6, SOF_2, SiF_4 und wenig CF_4.

Der Druckanstieg (nicht kondensierbares Gas) nach der Bestrahlung im Kolben ist vermutlich auf die Bildung von N_2 zurückzuführen.

b. In eine 2.5 g NSF enthaltende Quarzfalle wurde eine äquimolare Menge von N_2F_4, das durch fraktionierte Destillation gereinigt worden war, einkondensiert. Das Kühlbad von -196°C wurde nun gegen ein Aceton/Trockeneis Bad (-80°C) ersetzt. Durch das durchsichtige Dewargefäß konnte man das Schmelzen beider Substanzen verfolgen und leichte Verfärbungen, die vermutlich von der Zersetzung des

NSF herrühren, wurden sichtbar. Nach ca. 30 Minuten wurde der Versuch beendet und am Stock'schen Block das Gasgemisch getrennt. Wir erhielten außer den Ausgangsstoffen nur flüchtige Zersetzungsprodukte des NSF wie SOF_2 und HNSO.

c. In einen an der HV-Apparatur angebrachten 2 l Kolben mit Kühlfinger wurden 147 Torr N_2F_4 und 293 Torr NSF einkondensiert. Das Kühlbad wurde entfernt und der Kolben bei Raumtemperatur aufbewährt. Nach 9 Tagen wird die Gasmischung aus dem Kolben in einen an der HV-Apparatur befindlichen Quarzfinger (-196°C) einkondensiert. Ein nicht kondensierbares Gas ist Stickstoff, der aus dem völlig zersetzten NSF stammt. Durch fraktionierte Destillation wird N_2F_4 von SOF_2 und SiF_4 getrennt. Die einzelnen Fraktionen werden durch Aufnahme der IR-Spektren identifiziert.

d. Nun übertrugen wir die Umsetzung von NSF mit N_2F_4 in einen Nickelautoklaven (Abb. 6), da NSF sich in Nickel- oder Kupfergefäßen nicht so rasch zersetzt.
In den auf -193°C gekühlten Autoklaven werden 3.8 g N_2F_4 und 5.3 g NSF einkondensiert. Nach Entfernen der Kühlung läßt man die Bombe 20 Stunden lang stehen und führt hierauf das Gasgemisch in eine auf -196°C gekühlte Quarzfalle ab. Die Ausgangsstoffe wurden unverändert zurückerhalten.

Druckversuche, die bei höheren Temperaturen (80°, 100° und 120°C) ausgeführt werden, zeigen, daß NSF und N_2F_4 nicht unverändert zurückerhalten werden. Nach der fraktionierten Destillation des Reaktionsgemisches sind NF_3, SF_6, SOF_2 und Spuren von CF_4 nachzuweisen. Diese Gase können durch ihr chemisches Verhalten und durch ihr IR-Spektrum eindeutig bestimmt werden.

e. Beim Strömungsversuch von NSF und N_2F_4 trat beim Auftauen der mehrmals durch ein auf 300°C geheiztes Quarzrohr hin und her bewegten Gase im Quarzkolben eine heftige Explosion auf. Die gesamte Apparatur wurde zerstört.

6. Umsetzung von NSF mit SbF_5

In der Literatur sind zahlreiche Arbeiten[13] erschienen, in denen die Bildung von Additionsverbindungen mit SbF_5 beschrieben wird. Diese als Komplex-Salze formulierten Verbindungen wurden erstmals von Emeleus, Sharp und Woolf[14] dargestellt. Als charakteristisches Beispiel soll $BrF_3 \cdot SbF_5 \sim BrF_2^+SbF_6^-$ angeführt werden.

a. Beschreibung des Versuches

In eine auf -196°C gekühlte Quarzfalle mit abnehmbarem Unterteil, die an die HV-Apparatur angeschlossen ist, werden frisch destilliertes SbF_5 (5 g) und NSF im Überschuß einkondensiert. Anschliessend wird das Kühlbad (-196°C) gegen ein Aceton/Trockeneis Bad (-80°C) ersetzt. Nach Schmelzen des NSF tritt sofort Reaktion mit dem noch festen SbF_5 ein, und es bildet sich ein gelber Festkörper. Es ist nun erforderlich, mehrfach die flüchtige Komponente nach dem Abdampfen zurückzukondensieren, damit alles SbF_5 reagiert.

Nach beendeter Reaktion werden die flüchtigen Bestandteile abgepumpt. Die evakuierte Quarzfalle wird mit über P_2O_5 getrocknetem N_2 beschickt, und in der Trockenbox wird der Festkörper in die zur weiteren Untersuchung erforderlichen Wägegläser abgefüllt.

b. Qualitative Analyse

Die gelbe Substanz wurde mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert. Im Hydrolysat konnten Antimon als Sulfid, Schwefel als Sulfit, Fluor als Fluorid und Stickstoff als Ammoniak nachgewiesen werden.

c. Quantitative Analyse

α. Bestimmung von Fluor

Nach einer Vorschrift von Harzdorf[15] kann der Endpunkt der Titration von Fluorid-Ionen mit Thoriumnitrat-Lösung und Morin als Indikator photometrisch bestimmt werden. Folgende apparative Ausrüstung ist dazu erforderlich:

Metrohm-Spektralkolorimeter E 1009 in Verbindung mit Metrohm Potentiograph E 336 (Schreiber) und Titrierstand E 336 e, der eine 5 ml-Kolbenbürette trägt.

Vorbereitung der Proben

Der gelbe Festkörper wurde in der Trockenbox in Kapseln (aus Gelatine) gefüllt. Diese wurden in einem Wägegläschen zur Wägung gebracht.

Anschließend kommt sie in einen Destillierkolben und etwa 0.1 g Quarzpulver (p.a. geglüht) wird zugesetzt. Durch einen aufgesetzten Tropftrichter werden nun 2 ml $AgSO_4$-Lösung (62.4 g $AgSO_4$ in 400 ml konz. H_2SO_4) und 80 ml Perchlorsäure, Dichte 1.70, gegeben. Nun wird mit Wasserdampf das entstehende HF/SiF_4 Gemisch in einen 500 ml Meßkolben übergetrieben. Dieser enthält 10 ml 1 n NaOH und 40 ml H_2O und dient als Vorlage. Nach etwa einer Stunde wird die Destillation beendet.
Mit dieser Lösung kann man nun die photometrische Bestimmung ausführen.

β. Bestimmung von Antimon

Die Proben wurden nach einem von Seel und Detmer[13] angegebenen Verfahren behandelt, und das vorliegende Antimon bromatometrisch nach St. Györ[17] bestimmt.

γ. Bestimmung von Schwefel

Hydrolysiert wurde die Probe in einem 1.3 l zylindrischen Kolben mit verdünnter Kalilauge. Das Hydrolysat wurde in einen 250 ml Meßkolben überführt. Davon nimmt man für die Einzelbestimmung 50 ml. Nach der Oxidation mit H_2O_2 wird der Schwefel gravimetrisch als $BaSO_4$ bestimmt.

δ. Bestimmung von Stickstoff

Die mit verdünnter Salzsäure hydrolysierten Proben werden in einer Apparatur nach Kjeldahl mit Natronlauge versetzt. Das entstehende NH_3 wird mit Wasserdampf in die mit 0.1 n HCl beschickte Vorlage getrieben. Die nicht verbrauchte 0.1 n HCl wird mit 0.1 n NaOH titriert.

d. Analysenergebnisse:

Tabelle 1

α. Fluor:

Einwaage:	0.08890 g	gef. 35.3 mg F	39.70 % F
	0.04687 g	gef. 18.9 mg F	40.32 % F
	0.05432 g	gef. 22.5 mg F	41.40 % F
	0.08985 g	gef. 36.8 mg F	40.90 % F
		ber.	40.45 % F

β. Antimon:

Einwaage:	0.1883 g	gef. 82.0 mg Sb	43.60 % Sb
	0.04137 g	gef. 17.3 mg Sb	41.81 % Sb
		ber.	43.20 % Sb

γ. Schwefel:

Einwaage:	1.23200 g	gef. 137.4 mg S	11.15 % S
	2.34595 g	gef. 267.1 mg S	11.38 % S
	1.00440 g	gef. 109.0 mg S	10.85 % S
		ber.	11.37 % S

δ. Stickstoff:

Einwaage:	0.21670 g	gef. 7.9 mg N	3.66 % N
	0.12536 g	gef. 3.9 mg N	3.12 % N
		ber.	4.96 % N

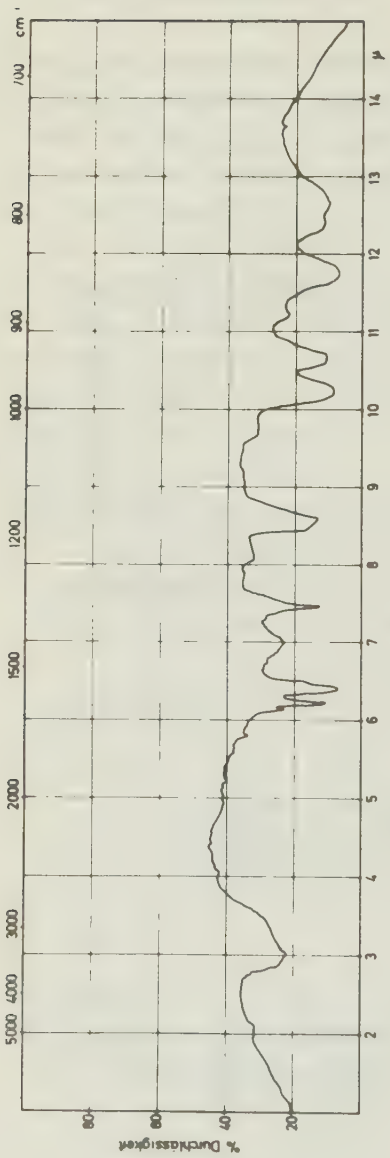
e. Eigenschaften des Festkörpers:

Versuche, die Substanz in anorganischen Lösungsmitteln (Dimethylsulfoxid, flüssigem Fluorwasserstoff) oder in perfluorierten organischen Lösungsmitteln umzukristallisieren, führen nicht zum Erfolg. Deshalb war es auch nicht möglich, ein Molekulargewicht zu bestimmen.
Die Substanz ist sehr stark hygroskopisch, mit H_2O tritt heftige Zersetzung ein.

Mit einem Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Kofler fanden wir einen Schmelzpunkt im Bereich von 48 - 53 °C, wobei Zersetzung der Substanz auftritt.

f. Das IR-Spektrum

Abbildung 7 zeigt das IR-Spektrum der Verbindung, das im Bereich von 420 - 4000 cm^{-1} mit einem Infrarotspektrographen der Firma E. Leitz gemessen wurde.


cm⁻¹
5000 4000 3000 2000 1500 1200 1000 900 800 700
μ
2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
% Durchlässigkeit
80 60 40 20

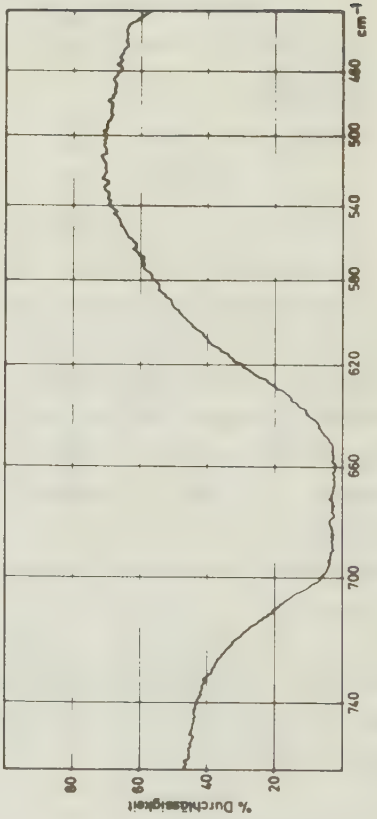

cm⁻¹
740 700 660 620 580 540 500 460
% Durchlässigkeit
80 60 40 20

Abb. 7

Die Präparation der Substanz erfolgte in der Trockenbox, Hexachlorbutadien wurde als Einbettungsmittel verwendet, da mit Nujol Zersetzung der Probe eintrat. AgCl-Fenster eigneten sich gut als Plattenmaterial.

g. Diskussion

Für ein ionisch aufgebautes Molekül der Struktur $NS^{+}SbF_6^{-}$ sind folgende starke Banden zu erwarten. Eine ν(NS)-Schwingung bei ca. 1400 cm^{-1} und zwei Grundschwingungen zur Symmetrierasse F_{1u} für das SbF_6^{-}-Anion bei näherungsweise angenommener O_h-Symmetrie, wobei lediglich eine der beiden Schwingungen, die ν(Sb-F)-Valenzschwingung in den hier vorliegenden Meßbereich fallen dürfte. Es ist wahrscheinlich, daß es sich bei einer der Bande bei 1415 bzw. 1340 cm^{-1} um eine N-S-Valenzschwingung handelt. Die Bande bei 670 cm^{-1} ist sicherlich einer Sb-F-Valenzschwingung zuzuordnen, denn bei Verbindungen wie NO_2SbF_6 [16], $[N(C_2H_5)_4][SbF_6]$ [18], $NaSbF_6$ [19] und $(N_2F)SbF_6$ [24] tritt in diesem Bereich starke Absorption auf.

7. Umsetzung von NSF mit CsF

Bei eingehendem Studium der Literatur findet man eine interessante Darstellung von SF_5Cl von Tullock, Coffman und Muetterties [20], die CsF mit SF_4 und Cl_2 unter Druck reagieren liessen. Dabei soll als intermediäres Produkt $CsSF_5$ entstehen, und diese Verbindung konnte von den Autoren auch isoliert werden. Deshalb setzten wir NSF mit CsF unter verschiedenen Bedingungen um, in der Absicht, ein $CsNSF_2$ zu erhalten.

a. unter Druck:

Zur Ausführung des Versuchs benutzten wir einen Nickelautoklaven (Abb. 6), den wir in der Trockenbox mit 5 g CsF (in der HV-Apparatur

bei 220°C 12 Stunden getrocknet) beschickten. Er wurde anschließend auf -193°C gekühlt, und 8.4 g NSF wurden einkondensiert. Der Autoklav wurde nun in einen Ofen gestellt, der auf einer Schüttelmaschine befestigt worden war. Die Aufheizung des Ofens erfolgte langsam (30°C pro Stunde). Der Versuch wurde nach 6 Stunden abgebrochen. Nach Erkalten des Autoklaven und Ablassen der flüchtigen Substanzen erfolgte in der Trockenbox die Präparation des äußerst Hydrolyse empfindlichen Substanzgemisches.

α. Qualitative Analyse

Stickstoff, Schwefel und Fluor konnten nach den bereits geschilderten Verfahren nachgewiesen werden. Der Nachweis für Cäsium wurde spektralanalytisch (blaue Linie bei 458 mμ) und durch Flammenfärbung erbracht.

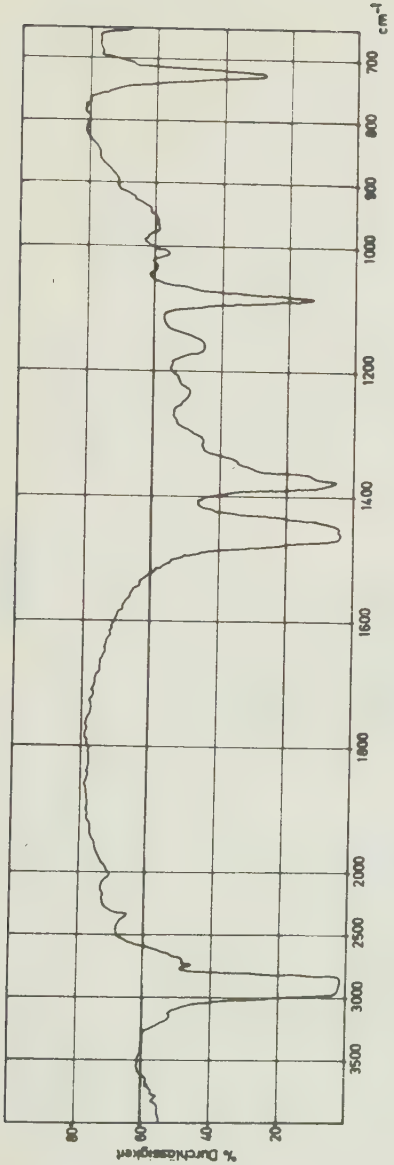
β. Das IR-Spektrum:

Eine Verreibung der nicht einheitlichen Substanz mit Nujol (mit Na getrocknet), eingebettet zwischen KBr-Fenstern, liefert das in Abbildung 8 gezeigte Spektrum. Deutlich sind die als charakteristisch für $N_3S_3F_3$ angegebenen Banden[6] im Spektrum sichtbar. Sie liegen bei 1083, 723 und 653 cm^{-1}.

b. im Lösungsmittel Acetonitril:

Die aus einem Dreihalsreaktionsgefäß (d = 5 cm, Höhe 11 cm) mit flachem Boden, Einleitungsrohr und mit aufgesetztem Rückflußkühler, an den sich zwei Kühlfallen anschließen, bestehende Apparatur (Abb. 9) wird gut mit über P_2O_5 getrocknetem Stickstoffstrom gespült.

Nun werden rasch 50 ml CH_3CN (frisch destilliert) und 5 g CsF (an der HV-Apparatur bei 220°C 12 Stunden getrocknet, fein gepulvert) in das Reaktionsgefäß gegeben. Von der auf -196°C gekühlten Quarz-


% Durchlässigkeit
80
60
40
20
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
900
800
700
cm⁻¹

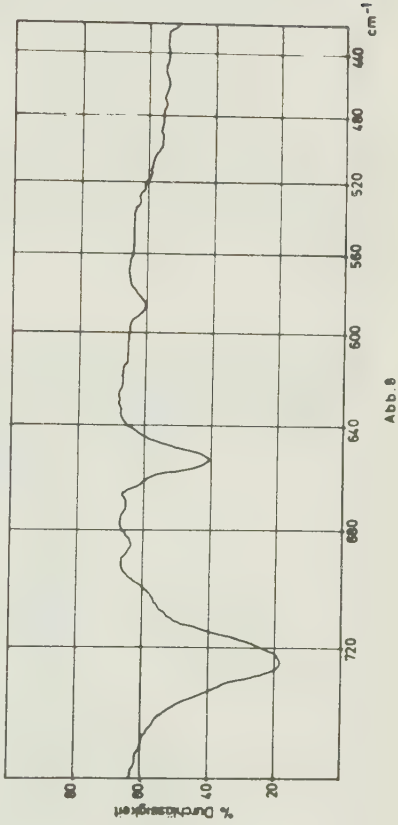

% Durchlässigkeit
80
60
40
20
720
680
640
600
560
520
480
440
cm⁻¹

Abb. 8

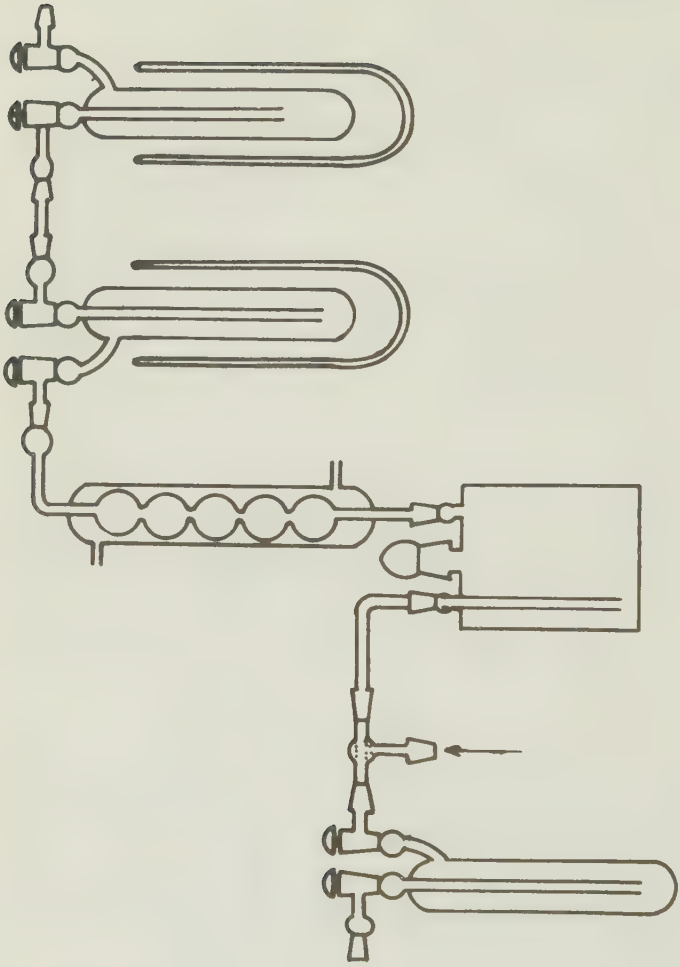


Abb.9

falle wird nun die Kühlung entfernt. Die Rohrleitung wird mit Stickstoff gespült, damit beim Öffnen des Hahnes der Vorratsfalle kein Unterdruck in der Apparatur entsteht.

Nach ca. 20 Minuten waren die eingesetzten 10 g NSF in die Reaktionslösung, die kräftig mit einem Magnetrührer gerührt wurde, gelangt. Nun konnte man eine leichte Erwärmung und eine dunkelrote Färbung der Lösung feststellen. Die Umsetzung wurde nach 16 Stunden abgebrochen, und der entstandene weiße feinpulvrige Rückstand in der Trockenbox durch Filtration von der Reaktionslösung getrennt. Beim Filtrieren zeigte sich an der Oberfläche der weißen Substanz eine braune Färbung, die wahrscheinlich schon auf eine beginnende Zersetzung zurückzuführen ist. Der Filterrückstand wurde nun noch zweimal mit frisch destilliertem CCl_4 behandelt und dann gut getrocknet.

α. Qualitative Analyse

Die Hydrolyse der Substanz mit 0.1 n Natronlauge führt zu einer klaren Lösung, in der Schwefel als Sulfit, Fluor als Fluorid und Stickstoff als Ammoniak nachgewiesen werden können. Außerdem wird nach Eindampfen der Lösung Cäsium spektralanalytisch gefunden.

β. Quantitative Analyse

In der Tabelle 2 sind die berechneten und die gefundenen Werte für eine Verbindung der Zusammensetzung $Cs^+NSF_2^-$ aufgeführt worden.

Tabelle 2

	I gef.	II gef.	ber.
Cäsium:	66.30 %	67.40 %	61.25 %
Fluor:	16.63 %	19.90 %	17.51 %
Schwefel:	10.03 %	10.90 %	14.73 %
Stickstoff:	4.55 %	5.52 %	6.45 %

Die gefundenen Werte weichen etwas von den berechneten ab, da die Reaktion

$$CsF + NSF \rightleftharpoons CsNSF_2$$

vermutlich zu einem Gleichgewicht führt.

γ. Schmelzpunkt:

Der Schmelzpunkt ist nur schwer zu ermitteln, da die Substanz sich schon vor dem Schmelzen zersetzt. Mit einem Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Kofler wird folgendes Ergebnis gefunden:

Im abgeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen tritt bei ca. 120°C eine kirschrote Färbung auf, die in gelb übergeht. Bei ca. 240°C wandelt sich die gelbe Farbe in weiß um.

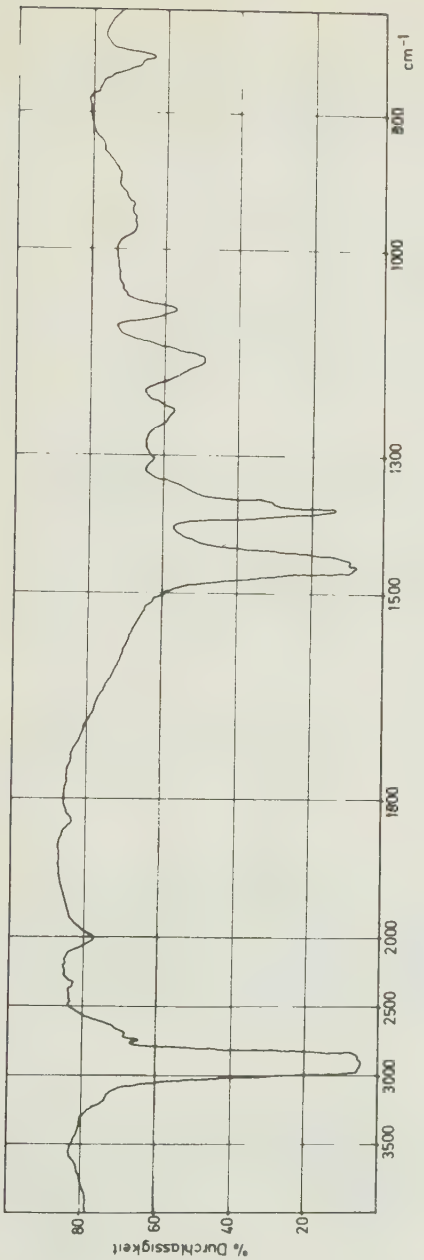
δ. Das IR-Spektrum:

Abbildung 10 zeigt das IR-Spektrum, das im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommen wurde. KBr-Fenster fanden als Plattenmaterial Verwendung.

Bei einem vieratomigen Molekül muß die Anzahl der Valenzschwingungen 4-1=3 sein, denn ν(NS), ν_{as}(SF) und ν_s(SF) sind IR-aktiv. Eine Zuordnung der beobachteten Banden soll hier nicht durchgeführt werden, da die Lage der Banden nicht eindeutig auf die in Frage kommende Valenzschwingung hinweist. Im KBr-Bereich beobachtet man bei 587 cm^{-1} ebenfalls eine starke Bande, die durch eine Deformationsschwingung gedeutet werden kann.

ε. Pyrolyse des Festkörpers

2 g Substanz wurden in einen Quarzfinger gebracht, der an die HV-Apparatur angeschlossen wurde. Die bei der thermischen Zersetzung entstandenen flüchtigen Produkte wurden in einer auf -196°C gekühlten Quarzfalle auskondensiert.


% Durchlässigkeit
80
60
40
20
3500
3000
2500
2000
1800
1500
1300
1000
800
cm⁻¹

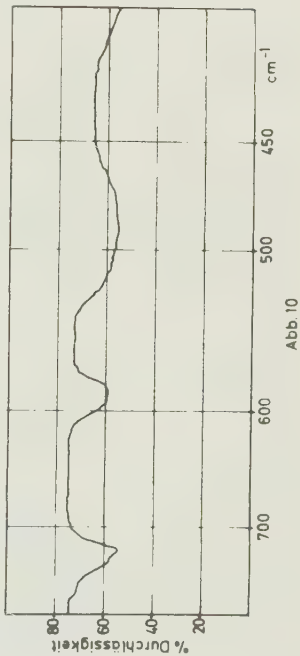

% Durchlässigkeit
80
60
40
20
700
600
500
450
cm⁻¹

Abb. 10

Die Identifizierung erfolgte durch das IR-Spektrum. Demnach ist bei der Pyrolyse nur NSF entstanden, denn die geringe Konzentration an HNSO und SOF_2 ist wohl auf Hydrolyse von NSF zurückzuführen.

Der weiße Rückstand im Quarzfinger erweist sich als CsF. Folgende Reaktionsgleichung läßt sich aufstellen:

$$Cs^+[NSF_2]^- \xrightarrow{\Delta} NSF + CsF$$

wenn man annimmt, daß das entstandene Reaktionsprodukt $CsNSF_2$ ist.

ζ. Das Massenspektrum

Die Auswertung der Aufnahme zeigt deutliche Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen. Im Massenspektrum werden bei niederen Temperaturen ($\sim 150^{\circ}C$) zuerst die Massenzahlen vom NSF und die Massenzahl 84, die dem NSF_2^+-Bruchstück zugeordnet werden kann, beobachtet. Erst bei höheren Temperaturen tritt die Masse vom Cäsium (133) auf.

Auch dieser Befund spricht für eine ionisch aufgebaute Verbindung der Zusammensetzung $Cs^+NSF_2^-$.

η. Röntgenaufnahme

Von der Substanz und von reinem CsF wurden mit Cu-K_α-Strahlung Debye-Scherrer Aufnahmen angefertigt. Vergleicht man die erhaltenen Strichdiagramme (Abb. 11) miteinander, so erkennt man an den ϑ-Werten, daß die kubische Struktur des CsF einer neuen, noch nicht aufgeklärten Platz macht.

Die Ergebnisse der durchgeführten physikalischen und chemischen Untersuchungen lassen vermuten, daß bei der Umsetzung von NSF mit CsF in CH_3CN eine neue Verbindung der Zusammensetzung $Cs^+NSF_2^-$ auftritt.

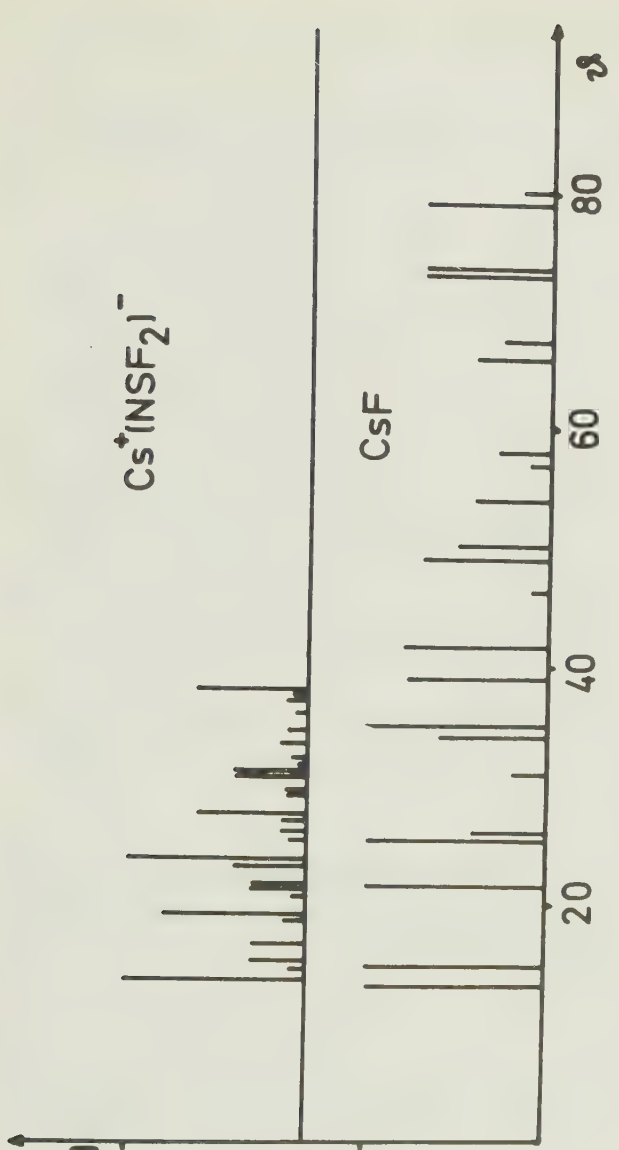


Abb.11

8. Umsetzung von NSF mit NOF

Da NOF eine äußerst reaktionsfähige Verbindung ist, war es naheliegend, sie mit NSF umzusetzen. Günstig war außerdem, daß beide Komponenten im gleichen Temperaturbereich flüssig sind.

In den unteren Teil einer auf -196°C gekühlten Quarzfalle wurde zuerst das flüchtigere NOF (Kp. -59.9), das durch fraktionierte Kondensation gereinigt worden war, einkondensiert. In den oberen Teil der Falle wurde danach NSF kondensiert. Nach Austausch der Kühlbäder (-196°C gegen -130°C) konnte man die Bildung einer orange gefärbten Verbindung an der Fallenwand beobachten und einen plötzlichen Druckanstieg am Quarzspiralmanometer ablesen. Dieser war auch durch Kühlung des Reaktionsgefäßes auf -196°C nicht rückgängig zu machen. Wahrscheinlich hat eine Zersetzungsreaktion stattgefunden und Stickstoff ist dabei entstanden, obwohl durch Molekulargewichtsbestimmungen sich dies nicht einwandfrei feststellen ließ. Bei kleinen Ansätzen war der zu messende Druck zu gering, bei größeren trat heftige Explosion auf.

Die entstandenen Reaktionsprodukte wurden durch fraktionierte Destillation getrennt und durch das IR-Spektrum wie folgt identifiziert: SF_4, SOF_2, N_2O, NO_2 und etwas NOF.

Über den unübersichtlichen Reaktionsablauf können hier keine Aussagen gemacht werden, denn bei der Fluorierung von Quarz durch NOF entstehen neben SiF_4 auch NO und NO_2.

9. Fluorierung von Se_4N_4 mit AgF_2

Obwohl theoretische Überlegungen, die wir durch vergleichsweise Betrachtung des S_4N_4- und des Se_4N_4-Moleküls angestellt haben, zeigen, daß der Wert für die S-N-Bindungslänge 1.63 A beträgt und einem Bindungsgrad von 1.5 entspricht, dagegen der Wert für die Se-N-Bindungslänge nach Bärnighausen[21] 1.80 A und einem Bindungsgrad von 1, versuchten wir durch analoge Fluorierung des Se_4N_4 mit AgF_2 zu N-Se-F-Verbindungen zu gelangen.

a. Darstellung von Se_4N_4

Nach einer Vorschrift von Jander und Doetsch[22], die wir etwas abänderten, stellten wir im offenen Bombenrohr aus $SeBr_4$[23] und flüssigem NH_3 Se_4N_4 dar. Da Se_4N_4 ein äußerst explosiver Festkörper ist, wählten wir nur kleine Ansätze von $SeBr_4$. Die Ausbeute pro Versuch schwankte zwischen 0.5 und 0.8 g Se_4N_4.

Um das Verhalten von Se_4N_4 gegenüber AgF_2 zu studieren, führten wir Versuche mit 0.6 g Se_4N_4 aus, die ohne besondere Zwischenfälle verliefen.

b. Beschreibung des Versuchs

Die Fluorierungsapparatur besteht aus einem dickwandigem zylindrischen Dreihalsreaktionsgefäß (d = 5 cm, Höhe 11 cm) aus Quarz mit flachem Boden und aufgesetzten Rückflußkühler, an den zwei Quarz- und eine Schutzfalle angeschlossen sind. Durch ein Einleitungsrohr wird ein über P_2O_5 getrockneter N_2-Strom geleitet, der ein Eindringen von Feuchtigkeit beim Einfüllen der Ausgangsstoffe verhindert, und später die entstandenen flüchtigen Reaktionsprodukte durch den Rückflußkühler transportiert.

In das Reaktionsgefäß werden nun 40 ml frisch destillierter CCl_4 und 3.3 g Se_4N_4 eingefüllt. Besondere Vorsicht ist dabei beim Zugeben des

Se_4N_4 geboten, denn es darf an den Wandungen des Reaktionsgefäßes keine Substanz haften bleiben. Nun wird das frisch bereitete AgF_2 [29] aus einem Kupfergefäß durch einen großen Trichter in die kräftig gerührte Suspension gegeben. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig zum Sieden gebracht, und nach zwei Stunden wird der Versuch abgebrochen.

Die in den Fallen auskondensierten Substanzen werden an der HV-Apparatur durch fraktionierte Destillation getrennt. Die folgenden Verbindungen konnten durch das IR-Spektrum eindeutig identifiziert werden:

SeF_6, SiF_4, COF_2, CCl_2F_2, CCl_3F und CCl_4

Außerdem wurde ein flüchtiges gelbes Produkt durch Analyse als elementares Cl_2 identifiziert.

Der schwerflüchtige Rückstand wurde destilliert. Ein azeotrop siedendes Gemisch von CCl_4 und einer Se-F-Verbindung ging bei 70°C über.

Das Destillat prüften wir auf Selen, Fluor und Stickstoff. Nur Selen und Fluor konnten wir eindeutig nachweisen. Demnach entstehen bei der Fluorierung von Se_4N_4 mit AgF_2 in CCl_4 unter der hier angewendeten Arbeitsweise keine N-Se-F-Verbindungen.

10. Umsetzung von N_2F_4 mit $N_3S_3Cl_3$

In einen Nickelautoklaven, den wir bereits beschrieben haben, werden 2 g $N_3S_3Cl_3$ eingefüllt. In die auf -196°C abgekühlte Bombe kondensiert man nun 4.55 g N_2F_4. Anschließend wird der Autoklav aufgeheizt und eine Temperatur von 140°C 14 Stunden lang konstant gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die flüchtigen Produkte abgelassen und in einer Quarzfalle bei -196°C ausgefroren. Nach der Trennung der flüchtigen Substanzen wurde eine schwerflüchtige Komponente erhalten. Nach dem IR-Spektrum und der quantitativen Analyse handelt es sich um S_2Cl_2.

Schwefel:	gef.	52.6 %	ber.	52.6 %
Chlor:	gef.	47.4 %	ber.	47.4 %

Die flüchtigen Substanzen konnten als nicht umgesetztes N_2F_4, NF_3, SF_6 und SOF_2 identifiziert werden.

Für die Bildung von S_2Cl_2 darf man wohl folgenden Reaktionsablauf annehmen:

Bei der thermischen Zersetzung von $N_3S_3Cl_3$ entsteht zunächst NSCl, das aber zu N und SCl weiter zerfällt. Die stabile S-Cl-Bindung im S_2Cl_2 wird in der Gasphasenreaktion vermutlich durch N_2F_4 bei den gewählten Bedingungen nicht fluoriert. Auch bei einem Zusatz von CsF verläuft die Reaktion in gleicher Weise.

VII. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Darstellung größerer Mengen von NSF (8 - 10 g pro Ansatz) und zahlreichen Reaktionen, die zum Teil zu neuen Ergebnissen geführt haben.

Physikalische Untersuchungen am NSF, wie Aufnahme des UV-Absorptionsspektrums und des Massenspektrums, vervollständigen die bis jetzt bekannten Informationen über das Molekül.

Die Fluorierung von Se_4N_4 mit AgF_2 führt nicht zu N-Se-F-Verbindungen. Auch die mit N_2F_4 durchgeführten Versuche unter verschiedenen Bedingungen verliefen anders als erwartet.

Mit großer Wahrscheinlichkeit entsteht bei der Umsetzung von NSF mit CsF in CH_3CN eine neue Verbindung der Zusammensetzung $Cs^+NSF_2^-$. Mit SbF_5 erhält man eine Verbindung der Zusammensetzung NSF. SbF_5, die vermutlich als Ionenverbindung $NS^+SbF_6^-$ zu formulieren ist.

VIII. Literaturverzeichnis

1) O. GLEMSER, Angew. Chem. 75, 697 (1963)
2) O. GLEMSER, H. RICHERT, Z. anorg. allg. Chem. 307, 313 (1961)
3) O. GLEMSER, U. BIERMANN, J. KNAAK u. A. HAAS, Chem. Ber. 98, 446 (1965)
4) B. COHEN, T.R. HOOPER, R.D. PEACOCK, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 919 (1966)
5) A.F. CLIFFORD, Vortrag, III. Fluorsymposium München 1965
6) O. GLEMSER, H. MEYER, A. HAAS, Chem. Ber. 97, 1704 (1964)
7) H.W. ROESKY, Dissertation Göttingen 1963
8) A.L. LOGOTHETIS, G.N. SAUSEN, R.J. SHOZDA, Inorg. Chem. 2, 173 (1963)
9) O. GLEMSER, H. MEYER, A. HAAS, Chem. Ber. 98, 2049 (1965)
10) C.B. COLBURN, A.J. KENNEDY, J.A.C.S. 80, 5004 (1958)
11) J.T. HERRON, V.H. DIBELER, J. Chem. Phys. 35, 747 (1961)
12) R.C. PETRY, J. Amer. chem. Soc. 82, 2400 (1960)
13) F. SEEL, O. DETMER, Z. anorg. allg. Chem. 301, 113 (1959)
14) A.G. SHARPE, J. chem. Soc. (London) 2901, (1949)
A.A. WOOLF, H.J. EMELEUS, J. chem. Soc. (London), 2865 (1949)
15) C. HARZDORF, Vorschrift zur Photometrischen Halbmikro-Titration von Fluoriden, Anorg. analyt. Laborat. der Farbenwerke Bayer, Leverkusen
16) D. COOK, S.J. KUHN, G.A. OLAH, J. chem. Phys. 33, 1669 (1960)
17) GERHARD-OTFRIED-MÜLLER, Praktikum der quantitativen chem. Analyse, 7. Aufl., S. 191, 1965
18) L. KOLDITZ, B. NUSSBÜCKER, Z. anorg. allg. Chem. 337, 191 (1965)
19) J.K. RUFF, J. Amer. chem. Soc. 87, 1140 (1965)
20) C.W. TULLOCK, D.D. COFFMAN, E.L. MUETTERTIES, Inorg. Chem. 3, 357 (1964)
21) H. BÄRNIGHAUSEN, T. von VOLKMANN, J. JANDER, Angew. Chem. 77, 96 (1965)
22) J. JANDER, V. DOETSCH, Chem. Ber. 93, 561 (1960)

23) Handbuch der präp. anorg. Chemie, von G. BRAUER, S. 328, F. Enke Verlag, Stuttgart 1960

24) H. W. ROESKY, D. BORMANN, O. GLEMSER, Kurznachricht der Akademie der Wissenschaften in Göttingen, 10, 51 (1965)

25) B. COHEN, T. R. HOOPER, D. HUGILL, R. D. PEACOCK, Nature 207, 748 (1965)

26) O. GLEMSER, S. AUSTIN, (1961), Diplom-Arbeit S. Austin nicht veröffentlicht

27) O. GLEMSER, H. SCHROEDER, H. HAESELER, Z. anorg. allg. Chem. 279, 28 (1955)

28) G. BRAUER, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie Bd. I, 2. Aufl., Stuttgart 1960, S. 225

29) G. BRAUER, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie Bd. I, 2. Aufl., Stuttgart 1960, S. 227

30) A. MEUWSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2311 (1931), H. SCHROEDER, O. GLEMSER, Z. anorg. allg. Chem. 298, 78 (1959)

IX. Lebenslauf

Am 11.8.1935	wurde ich in Dresden geboren. Meine Eltern sind: Der verstorbene Reichsbahnsekretär Walter Gruhl und seine Ehefrau Margarete geb. Linke (1958 verstorben)
1941 - 49	Besuch der 34. Volksschule in Dresden
1949 - 54	Besuch der Dresdner Kreuzschule mit abschließendem Abitur
1955	Anerkennung des Abiturs durch Sonderreifeprüfung im Goethe-Gymnasium Berlin-Wilmersdorf erlangt
1957	Im Mai Zulassung zum Studium an der Mathem.-Nat.-Fakultät der Georgia Augusta in Göttingen
1961	Diplomvorexamen in Chemie
1963	Im Juli Hauptdiplomprüfung für Chemiker bestanden. Am 15. August heiratete ich meine Ehefrau Jutta, geb. Scharf. Seit September arbeitete ich unter Leitung meines sehr verehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. O. Glemser, im Anorganisch-Chemischen Institut an der Universität Göttingen an vorliegender Arbeit.
1964	Im Sommersemester wurde ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle im Anorg.-Chem. Institut beauftragt.

Meine akademischen Lehrer waren neben Herrn Professor Glemser die Herren Professoren Bingel, Brockmann, Correns, Flammersfeld, E.U. Franck, B. Franck, Gattow, Hilsch, Jost, Lüttke, Mannkopf, Musso, Schneider, Schäfer, Strehlow, C. Wagner, H.G. Wagner, Winkler und Zemann.

BAMBERGER FOTODRUCK · Rudolf Rodenbusch